

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166527

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl. C03B 20/00
C03B 32/00
G02B 1/04
H01L 21/027

(21)Application number : 04-318088

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 27.11.1992

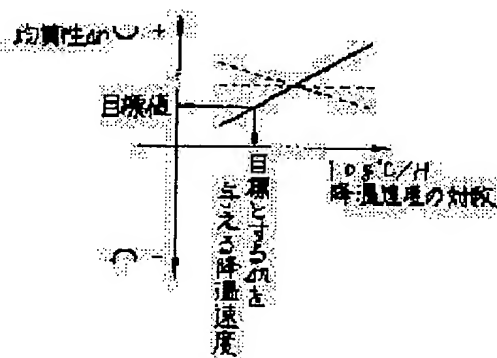
(72)Inventor : JINBO HIROKI
NAKAGAWA KAZUHIRO
HIRAIWA HIROYUKI

(54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing highly homogeneous synthetic quartz glass having . 1×10^{-6} (Δn).

CONSTITUTION: Quartz glass having . 1×10^{-6} (Δn) homogeneity is kept at . 900 to . 1300° C in the air or an inert gas atmosphere or a hydrogen gas atmosphere and heat-treated at a temperature decreasing rate determined as that providing a desired (A.) from a straight line obtained by plotting two or more predetermined coordinate points in a graph of the abscissa axis as the logarithm of the temperature decreasing rate versus the ordinate axis as the homogeneity (Δn) to produce the objective quartz glass having . about 1×10^{-6} (Δn) homogeneity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2985540

[Date of registration]

01.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平6-166527

(43) 公開日 平成6年 (1994) 6月14日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00				
32/00		9041-4G		
G 0 2 B 1/04		7132-2K		
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 1 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)				

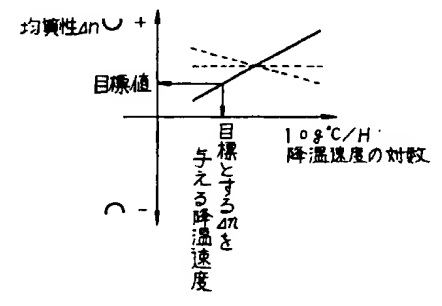
(21) 出願番号	特願平4-318088	(71) 出願人	000004112 株式会社ニコン 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(22) 出願日	平成4年 (1992) 11月27日	(72) 発明者	神保 宏樹 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
		(72) 発明者	中川 和博 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
		(72) 発明者	平岩 弘之 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 石英ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以下の高均質な合成石英ガラスの製造方法を提供する。

【構成】 均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以上の石英ガラスを、大気中または不活性ガス雰囲気中または水素ガス雰囲気中で 900°C 以上 1300°C 以下に保持し、横軸が降温速度の対数、縦軸が均質性 Δn のグラフに予め求めた2以上の座標点をプロットして得られた直線から所望の Δn を与える降温速度として求められた降温速度で熱処理し、均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の石英ガラスを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以上の石英ガラスを、大気中または不活性ガス雰囲気中または水素ガス雰囲気中で900℃以上1300℃以下に保持し、降温速度を調整して熱処理することを特徴とする均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下の石英ガラスの製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の石英ガラスの製造方法において、横軸が降温速度の対数、縦軸が均質性 Δn のグラフに予め求めた2以上の座標点をプロットして得られた直線または曲線から所望の Δn を与える降温速度を求め、これを前記降温速度とすることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石英ガラスの製造方法に関するものであり、特に均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以下の高均質性が要求される合成石英ガラス部材を必要とする分野、例えば光リソグラフィ、高精度分光器、レーザー等の精密光学機器に有用とされる高均質な光学用合成石英ガラスの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィ技術においては、ステッパーと呼ばれる露光装置が用いられる。このステッパーの光源は、近年のLSIの高集積化に伴ってg線(436nm)からi線(365nm)、さらにはKrF(248nm)やArF(193nm)エキシマレーザーへと短波長化が進められている。

【0003】一般に、ステッパーの照明系あるいは投影レンズとして用いられる光学ガラスは、i線よりも短い波長領域では光透過率が低下するため、従来の光学ガラスにかえて合成石英ガラスやCaF₂(蛍石)等のフッ化物単結晶を用いることが提案されている。また、より高精度の光学系が必要とされることから光学ガラスの均質性(屈折率のばらつき)に対する要求もきびしくなり、 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以下の高均質な合成石英ガラスの需要が大幅に増える可能性が高い。

【0004】一般に、合成石英ガラスは、製造方法に起因する屈折率勾配(密度勾配)が生じることが多く、高均質用途としては歩留まりが悪いことが大きな問題となる。この屈折率の不均質の原因はOH基濃度やCl濃度、仮想温度分布、応力等によることが予測されるが、未だ明かにされていない。ところで、ガラスの軟化点が比較的低い一般の光学ガラス(例えば硼珪クラウンガラスやリン酸塩系ガラス)では、均質な屈折率分布を得るために一旦合成したガラスを高温に再加熱して機械的に攪拌することにより均質化をおこなっている。しかしながら、石英ガラスでは、常圧で高温に加熱すると粘度が機械的攪拌を行なうのに充分な程度に低下するより前に昇華が著しくなるので機械的攪拌によって均質化する

ことは困難である。そこで、機械的攪拌のかわりに高压のアルゴンガス雰囲気中で熱処理を行なう均質化方法が用いられている。例えば、2気圧以上の圧力のアルゴンガス雰囲気中で1800℃以上に加熱することにより、脈理等の目視で認められる程度の屈折率の不均質分布($\Delta n = 10^{-4}$ 程度)を取り除いている(特開昭62-158121)。こうして均質化された石英ガラスの均質性は、 $\Delta n = 10^{-6}$ 程度である。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】従来の石英ガラスの製造方法では、1800℃以上のカーボン製の特殊な高温炉や消耗品となるカーボン型等が必要となること、また高温で処理するため母材周辺部の変質のため歩留まりが低くなり、さらには特殊な工程を必要とするためコストアップすることなどの問題が生じた。

【0006】しかしながら、最も問題となるのは、このような従来の製造方法においては、合成時に形成される径方向の諸物性差の影響を強く受け、完全に均質性を向上することが出来ないことである。さらには、処理後の均質性を予測することも困難であると共に所定の均質性に調整することが出来ないため、低い歩留まりでしか均質性の向上した合成石英ガラスを得ることができない。

20 【0007】本発明では、このような問題を解決し、均質性の向上した石英ガラスを歩留りよく得ることの可能な石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、石英ガラスの製造方法に起因する屈折率の不均質性がどのような製造条件にどの程度影響されるのかを鋭意研究したところ、以下のことがわかった。

- 30 ① 合成した石英ガラスによって、同じ熱処理をしても得られる Δn の値はそれぞれ異なる。
② 熱処理の際の降温速度を変化させることにより、任意の Δn が得られる。

【0009】そして、さらに研究を進めた結果、降温速度の対数と Δn の値をグラフに表すことにより、所望の Δn を与える降温速度を予想できることを見出し、本発明を成すに至った。よって、本発明は第1に、均質性(屈折率のばらつき) $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以上の石英ガラスを大気中または不活性ガス(例えばN₂ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス)雰囲気中または水素ガス雰囲気中で900～1300℃に保持し、降温速度を調整して熱処理することを特徴とする $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以下の石英ガラスの製造方法(請求項1)を提供する。

40 【0010】なお、雰囲気は、大気、不活性ガス、水素ガス雰囲気であるが、あるいはこれらの混合ガスとしてもよい。また、本発明は第2に、横軸が降温速度の対数、縦軸が均質性 Δn のグラフに予め求めた2以上の座標点をプロットして得られた直線または曲線から所望の
50 Δn を与える降温速度を求め、これを前記降温速度とす

ることを特徴とする石英ガラスの製造方法（請求項2）を提供する。

【0011】保持温度は900℃～1300℃であるのは、石英ガラスの歪点（約1000℃）を考慮すると900℃以下では応力緩和の効果が期待できないこと、また1300℃以上では表面失透の影響が無視できなくなるためである。なお、特開平3-109233では、仮想温度分布（熱処理により調整する）の平坦化には限界があるため、それにより生じる屈折率分布をOH分布で打ち消す方法が述べられているが、本発明ではOH等の不純物分布を制御することなしに、熱処理のみで均質性を所望の値に調整することが可能な点に特徴を持つ。

【0012】

【作用】上述した均質性を向上（ Δn の値を小さくする）、または所定の Δn 値に調節する本発明の製造方法を以下に詳細に説明する。本発明の石英ガラスの製造方法は、様々な Δn 値、或いは Δn パターンをもつ合成石英ガラスを様々な熱処理の処理条件で長期に渡って実験した結果、見いだされたものである。図1に本発明の製造方法の一例の結果を示す。これは、保持温度、保持時間、放冷温度を1000℃、10h、500℃と一定にし、同一の石英ガラス試料を降温速度を1～100℃/hの間の数点の処理条件で熱処理し、その Δn 値と降温速度の関係をプロットしたグラフである。

【0013】降温速度の範囲は、特に限られたものではないが、速すぎると降温速度による Δn の変動が大きすぎて均質性を向上できなくなり、遅すぎると熱処理に時間がかかり、歩留りを向上できなくなる。また、図1に示す製造方法においては、熱処理を常圧下で行ったが、例えば、脱ガス処理のためには減圧下で行ない、水素ドープのためには水素雰囲気、加圧下で行なうことが可能である。

【0014】試料の均質性 Δn は、レーザー干渉計を用いてオイルオンプレート法で測定した。図1のグラフは、単に不十分な熱処理を繰り返したことにより Δn が変化していったものではなく、数回の様々な降温速度で熱処理した後、再び最初の条件で熱処理した場合、元の Δn に戻ることが確認されている。このように、同一の合成石英ガラス試料においては、降温速度と Δn は1対1で対応する。

【0015】このグラフを作成することで、本発明者らは、 Δn 値と降温速度の対数がほぼ直線関係にあることを初めて発見した。直線の傾きは、合成条件及びガラス内の不純物分布により変化する。従って、この現象を利用し熱処理を数回行なってグラフを作成した後は、降温速度を調整することにより、合成石英ガラスの均質性 Δn を向上すること及び任意の値に Δn 値を調整することが可能になった。

【0016】なお、本発明では、表現上、グラフを作成して降温速度を調整するが、2以上の降温速度で熱処理

した際の降温速度の対数と均質性 Δn の値から関係式を導き出せば、グラフを作成しなくとも所望の Δn を与える降温速度が得られる。これも本発明の範疇である。本発明の利用する現象は、通常のBK7（硼珪クラウン）等の光学ガラスでは確認されておらず、合成石英ガラス固有の現象である。例えば、通常の光学ガラスは、熱処理の降温速度（徐冷速度）を遅くすればするほど均質性は向上すると考えられている。

【0017】この合成石英ガラス固有の現象の起こる原因は未だ明確にはなっていないが、ある程度の推測は出来る。つまり、合成石英ガラスはその製造方法から推定して合成されたインゴットの径方向にOH基、Cl等の不純物分布並びに温度分布に起因した諸物性差が存在する。このことから、この現象は、一般の光学ガラスには存在しない径方向の諸物性差に起因していると考えられる。そして、熱処理の処理条件を変えることでこれらの物性値が一様に変化しないこと、及び合成石英ガラス中のこのような径方向の物性差によって応力分布の変化も影響を受けることで、均質性が一般のBK7などの光学ガラスと異なった挙動を示すと考えられる。

【0018】このように、数種の要因の複合作用で、均質性 Δn が変化していると推測される。以下、実施例により、本発明を詳しく説明する。試料には、同一の石英ガラスを色々な初期条件で熱処理（アニール）した様々な Δn パターンの約 $\phi 100 \sim 150 \times t 40$ の円柱形状のものをを用い、本発明の石英ガラスの製造方法により再熱処理した。

【0019】本発明の製造方法により再熱処理を行ったときの均質性の挙動を実施例1～4に、また、それに対応した径方向の均質性（屈折率分布）の変化を図2～5に示す。

【0020】

【実施例1】

① 大気中、保持温度1050℃10h保持1℃/h降温500℃放冷で、以下の品質の試料をイニシャルとして用いた。

再熱処理前の品質：均質性 $\Delta n = 4 \times 10^{-6}$ 、歪量＝0.4nm/cm

② これを、大気中、保持温度1050℃10h保持10℃/h降温500℃放冷の条件で再熱処理を行うことで、以下の品質に良化または調整することが出来た。

【0021】再熱処理後の品質： $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 、歪量＝0.7nm/cm

【0022】

【実施例2】

① 大気中、保持温度1050℃10h保持1℃/h降温500℃放冷で、以下の品質の試料をイニシャルとして用いた。

再熱処理前の品質： $\Delta n = 8 \times 10^{-6}$ 、歪量＝0.4nm/cm

5

② これを、大気中、保持温度1050℃10h保持80℃/h降温500℃放冷の条件で再熱処理を行うことで、以下の品質に良化または調整することが出来た。

【0023】再熱処理後の品質： $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 、歪量=1.8nm/cm

【0024】

【実施例3】

① 大気中、保持温度1050℃10h保持10℃/h降温500℃放冷で以下の品質の試料をイニシャルとして用いた。

再熱処理前の品質： $\Delta n = 5 \times 10^{-6}$ 、歪量=0.7nm/cm

② これを、大気中、保持温度1050℃10h保持1℃/h降温500℃放冷の条件で再熱処理を行うことで、以下の品質に良化または調整することが出来た。

【0025】再熱処理後の品質： $\Delta n = 2 \times 10^{-6}$ 、歪量=0.4nm/cm

【0026】

【実施例4】

① 大気中、保持温度1050℃10h保持10℃/h降温500℃放冷で以下の品質の試料をイニシャルとして用いた。

再熱処理前の品質： $\Delta n = 3 \times 10^{-6}$ 、歪量=0.6nm/cm

② これを、大気中、保持温度1050℃10h保持1℃/h降温500℃放冷の条件で再熱処理を行うことで、以下の品質に良化または調整することが出来た。

6

【0027】再熱処理後の品質： $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 、歪量=0.2nm/cm

【0028】

【発明の効果】本発明の石英ガラスの製造方法によれば、 Δn パターンの良好でない均質性 $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 以上の石英ガラスを、屈折率勾配を低くし $\Delta n = 1 \times 10^{-6}$ 程度以下にすることができる。つまり均質性を向上することが可能となる。また、熱処理の処理条件を調整することで所望の Δn 値にすることも可能となる。この技術を応用することで、ステッパ用投影レンズをはじめとした高均質合成石英ガラスを低コストで確実に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Δn 値と降温速度の関係をプロットしたグラフである。

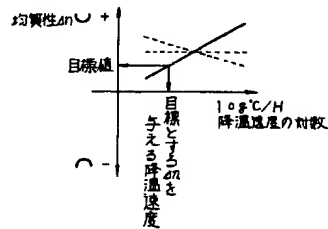
【図2】本発明の石英ガラスの製造方法により再熱処理を行ったときの径方向の屈折率分布（均質性）の変化の一実施例を示す図である。

【図3】本発明の石英ガラスの製造方法により再熱処理を行ったときの径方向の屈折率分布（均質性）の変化の一実施例を示す図である。

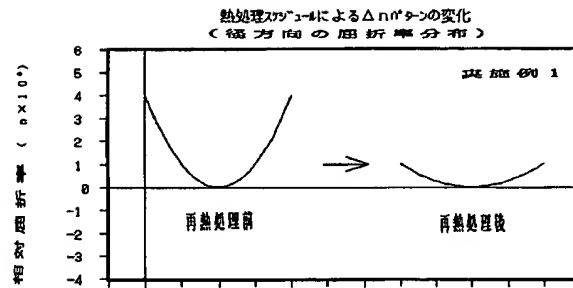
【図4】本発明の石英ガラスの製造方法により再熱処理を行ったときの径方向の屈折率分布（均質性）の変化の一実施例を示す図である。

【図5】本発明の石英ガラスの製造方法により再熱処理を行ったときの径方向の屈折率分布（均質性）の変化の一実施例を示す図である。

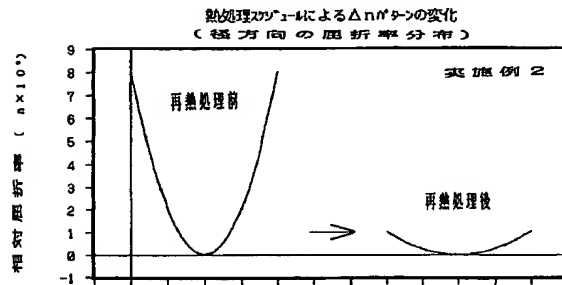
【図1】



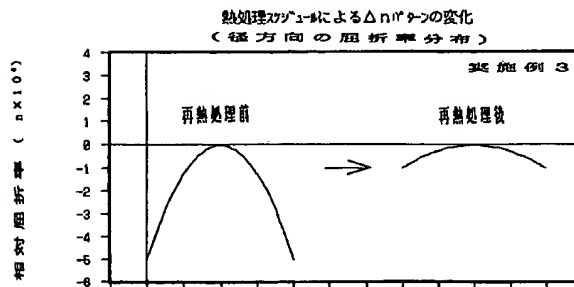
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

